

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Koji WADA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ALUMINUM ALLOY MEMBER SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE AND PLASMA
RESISTANCE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY	APPLICATION NUMBER	MONTH/DAY/YEAR
Japan	2003-014837	January 23, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月23日
Date of Application:

出願番号 特願2003-014837
Application Number:

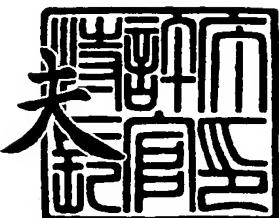
[ST. 10/C] : [JP2003-014837]

出願人 株式会社神戸製鋼所
Applicant(s):

2003年12月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願
【整理番号】 31187
【提出日】 平成15年 1月23日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C25D 11/04
C25D 11/18
【発明の名称】 耐腐食性及び耐プラズマ性に優れたAl合金部材
【請求項の数】 3
【発明者】
【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所
神戸総合技術研究所内
【氏名】 和田 浩司
【発明者】
【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所
神戸総合技術研究所内
【氏名】 久本 淳
【特許出願人】
【識別番号】 000001199
【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所
【代理人】
【識別番号】 100067828
【弁理士】
【氏名又は名称】 小谷 悅司
【選任した代理人】
【識別番号】 100075409
【弁理士】
【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216719

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐腐食性及び耐プラズマ性に優れたA1合金部材

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポーラス層とポアのないバリア層を有する陽極酸化皮膜が形成されたA1またはA1合金材料であって、該バリア層組織の少なくとも一部がベーマイトおよび／または擬ベーマイトであって、且つりん酸一クロム酸浸漬試験 (J I S H 8 6 8 3 - 2) での該皮膜溶解速度が $120 \text{ mg/dm}^2 / 15 \text{ min}$ 未満であり、更に5%Cl₂-Arガス雰囲気下(300°C)に2時間静置した後の腐食発生面積率が15%未満であり、且つ皮膜硬度がHv. 420以上であることを特徴とする耐腐食性及び耐プラズマ性に優れたA1合金部材。

【請求項2】 前記A1合金の成分が、Mg:2.0~3.0% (質量%、以下同じ) を含み、Siが0.3%未満、Cuが0.1%未満である請求項1に記載のA1合金部材。

【請求項3】 真空チャンバ部材として用いる請求項1または2に記載のA1合金部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はドライエッチング装置、CVD装置、PVD装置、イオン注入装置、スパッタリング装置など半導体や液晶の製造工程で使用される真空チャンバ部材やその内部に設けられる陽極酸化処理A1部品の耐ガス腐食性、耐プラズマ性、耐腐食溶液性の向上に関するものである。特に酸液などの腐食性溶液に曝されるA1合金製部材の耐腐食溶液性と耐プラズマ性の向上に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

CVD装置、PVD装置、ドライエッチング装置などに用いられる真空チャンバの内部には、反応ガス、エッチングガス、クリーニングガスとしてCl, F, Br等のハロゲン元素を含む腐食性ガスが導入されることから、腐食性ガスに対する耐食性(以下、耐ガス腐食性という)が要求されている。また上記の真空チ

チャンバの中では、上記腐食性ガスに加えて、ハロゲン系のプラズマを発生させることが多いのでプラズマに対する耐食性（以下、耐プラズマ性という）が重要視されている。近年この様な用途には、軽量でしかも熱伝導性に優れているAlまたはAl合金製の真空チャンバが採用されている。

【0003】

しかしながらAlまたはAl合金は十分な耐ガス腐食性及び耐プラズマ性を有していないため、これらに対する特性を向上させるため表面改質技術が種々提案されている。

【0004】

耐ガス腐食性及び耐プラズマ性を向上させる技術としては、例えば0.5~20 μ mの陽極酸化皮膜を形成した後、真空中において100~150°Cで加熱乾燥処理して皮膜中に吸着している水分を蒸発除去する技術が提案されている（特許文献1参照）。また銅を0.05~4.0%含有させたAl合金を硫酸電解液中で陽極酸化処理した後、更に該電解液中で電圧を降下させる技術が提案されている（特許文献2参照）。

【0005】

これらの技術を適用したAl合金を用いたチャンバ部材は耐ガス腐食性や耐プラズマ性に優れているが、チャンバ部材を水拭き、水洗などによるメンテナンスを行なうと、Al合金表面に付着しているハロゲン系化合物と水が反応して生成する酸性溶液に対する耐腐食性（以下、耐腐食溶液性という）は十分でなく、陽極酸化皮膜が侵食され、腐食が生じていた。またCVD装置、PVD装置、ドライエッチング装置内には、半導体ウエハや液晶ガラス基板を載置したまま、これらウエハや基板の洗浄工程に供される部材もあるが、洗浄工程での洗浄には酸性溶液が用いられるため、従来技術による表面改質では、陽極酸化皮膜の侵食を抑止することができず、腐食が生じていた。また半導体や液晶の製造工程で使用されるAl合金真空チャンバ部材に腐食が生じると局所的に電気特性が変化してしまい、半導体／液晶製造プロセスにおける処理の均一性が損なわれていた。したがって優れた電気特性が要求されるこれらの用途には十分に対応しきれていなかつた。この様な問題を解決する技術として、陽極酸化皮膜にフッ素加工処理を施す

技術が開示されている（特許文献3参照）。また陽極酸化皮膜の空孔を金属塩で充填処理する技術が開示されている（特許文献4参照）。更に陽極酸化皮膜に封孔処理を施した後、更にシリコン系皮膜を成膜する技術が開示されている（特許文献5参照）。これらの技術によって耐腐食溶液性はある程度改善されたもの、十分な耐ガス腐食性、耐プラズマ性、耐腐食溶液性を兼ね備えていないために、使用環境が限られていた。また煩雑な処理工程を要するため、高コストとならざるを得ず、汎用性に欠けていた。特に近年の技術進歩に伴って、Al合金部材の上記各特性の向上が一段と求められている。

【0006】

【特許文献1】

特公平5-53870号

【特許文献2】

特開平3-72098号

【特許文献3】

特許2831488号

【特許文献4】

特開平7-207494号

【特許文献5】

特開平7-216589号

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術に存する問題に鑑みてなされたものであって、その目的は優れた耐腐食溶液性、耐ガス腐食性、及び耐プラズマ性を有するAl合金部材を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決し得た本発明のAl部材とは、ポーラス層とポアのないバリア層を有する陽極酸化皮膜が形成されたAlまたはAl合金材料であって、該バリア層組織の少なくとも一部がベーマイトおよび/または擬ベーマイトであって、

且つりん酸-クロム酸浸漬試験 (J I S H 8 6 8 3 - 2) での該皮膜溶解速度が 1 2 0 m g / d m² / 1 5 m i n 未満であり、更に 5 % C l₂-A r ガス雰囲気下 (3 0 0 ℃) に 2 時間静置した後の腐食発生面積率が 1 5 % 未満であり、且つ皮膜断面硬度が H v. 4 2 0 以上であることに要旨を有する耐腐食性及び耐プラズマ性に優れた A 1 合金部材である。

【0009】

また、前記 A 1 合金の成分が、M g : 2. 0 ~ 3. 0 % (質量%、以下同じ) を含み、S i が 0. 3 % 未満、C u が 0. 1 % 未満であるものが望ましい。本発明の A 1 合金部材は真空チャンバ部材に好適に用いることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

陽極酸化処理を施した A 1 合金部材は前述の通り、耐腐食溶液性 (腐食性溶液のバリア層侵入・浸透を抑止する効果)、耐ガス腐食性 (腐食性ガスのバリア層侵入・浸透を抑止する効果) や耐プラズマ性 (陽極酸化皮膜表面のプラズマに対する耐性) が十分ではないので、本発明者らはこれら特性を改善すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、陽極酸化皮膜のバリア層組織の少なくとも一部がベーマイトおよび/または擬ベーマイト (以下、「(擬) ベーマイト」と略記することがある) であることを必須とし、更に該 (擬) ベーマイト化度や皮膜硬度などの皮膜状態を制御することによって、腐食性溶液や腐食性ガスが陽極酸化皮膜を浸透して A 1 基材と反応することを抑止して優れた耐腐食溶液性と耐ガス腐食性 (両者を併せて耐腐食性と略記することがある。) を維持しつつ、耐プラズマ性も向上できることを見出した。また A 1 合金の成分等を調整することで更にその効果を向上できることを見出し本発明に至った。

【0011】

図 1 は、陽極酸化処理により A 1 合金部材の表面に形成された陽極酸化皮膜の概略構造を概念的に示す断面図であって、図中、1 は A 1 基材、2 は陽極酸化皮膜、3 はポア (空孔)、4 はポーラス層 (ポア 3 が形成された部分)、5 はバリア層 (該ポーラス層 4 と A 1 基材 1 との間に介在してポアのない層)、そして 6 はセルである。

【0012】

図1に例示する様な皮膜表面に開口したポアを多数有するポーラス層4とポアのないバリア層5からなる陽極酸化皮膜の場合、バリア層5の組織の少なくとも一部を(擬)ベーマイト化することによって、従来の(擬)ベーマイト化されていないバリア層と比べた場合、同程度の厚さであれば優れた耐腐食性を発揮する。

【0013】

特に該陽極酸化皮膜の(擬)ベーマイト化の度合いが、下記の条件を満たす場合には優れた耐腐食性を示す。

【0014】

①りん酸一クロム酸浸漬試験(JISH8683-2)での陽極酸化皮膜溶解速度が120mg/dm²/15min未満、且つ

②5%Cl₂-Arガス雰囲気下(300°C)に2時間静置した後の腐食発生面積率が15%未満

上記条件を満たす陽極酸化皮膜は腐食性溶液や腐食性ガスが陽極酸化皮膜を浸透してA1基材と反応することを抑止できる。尚、バリア層の(擬)ベーマイト化に伴って皮膜表面付近(バリア層以外のポーラス層部分)も(擬)ベーマイト化されるので、腐食溶液や腐食ガスに対する皮膜表面やポーラス層内壁の耐腐食性も高まる。

【0015】

更に皮膜硬度が、

③皮膜硬度がHv. 420以上

であれば、優れた耐プラズマ性も発揮する。

【0016】

従って上記①～③の条件を満たすA1合金部材は優れた耐腐食性と耐プラズマ性を有する。

【0017】

本発明において要求される耐腐食溶液性を有する(擬)ベーマイト化された陽極酸化皮膜とは、バリア層組織の少なくとも一部が(擬)ベーマイト化され、しかもりん酸一クロム酸浸漬試験(JISH8683-2 1999)での陽極酸化

皮膜溶解速度が、 $120\text{ mg/dm}^2/\text{15 min}$ 未満、より好ましくは $70\text{ mg/dm}^2/\text{15 min}$ 以下、最も好ましくは $20\text{ mg/dm}^2/\text{15 min}$ 以下であることをいう。尚、バリア層が(擬)ベーマイト化されていても、溶解速度が $120\text{ mg/dm}^2/\text{15 min}$ 以上であったり、或いは $120\text{ mg/dm}^2/\text{15 min}$ 未満であってもバリア層が(擬)ベーマイト化されていない場合は十分な耐腐食性と耐プラズマ性が得られない。

【0018】

尚、(擬)ベーマイト化された皮膜は後記する様な水和処理を施すことによって得ることができるが、陽極酸化皮膜の体積は水和処理によって膨張するため、皮膜の(擬)ベーマイト化が促進し過ぎると、体積膨張に起因して皮膜にクラックが生じる。皮膜にクラックが生じると該クラックを通じて腐食性溶液や腐食性ガスが侵入するため、バリア層の(擬)ベーマイト化度を高めても、十分な耐腐食性は得られない。また後記する様に皮膜にクラック以外の欠陥、例えばアルミ基材の晶出物や析出物等に起因した、或いは陽極酸化の不適切な処理条件の設定に起因したビッティングなどの欠陥が存在すると、該欠陥を通じて腐食性溶液や腐食性ガスが進入してしまう。したがって本発明では上記りん酸-クロム酸浸漬試験の要求を満たすと共に、クラックなどの皮膜欠陥がないことが望まれる。

【0019】

しかしながら上記りん酸-クロム酸浸漬試験では、皮膜クラックや欠陥の有無は反映されず、また局所的なクラックや欠陥を光学顕微鏡や電子顕微鏡による観察で見つけることは困難である。そこで本発明者らがガス腐食試験(300°C ,
 $5\% \text{Cl}_2-\text{Ar}$ ガス雰囲気に2時間静置する)を用いて腐食発生面積率と耐腐食性との関係を調べた結果、該腐食発生面積率が好ましくは 15% 未満、より好ましくは 10% 以下であれば、優れた耐腐食性を保持できることを見出した。即ち、バリア層の少なくとも一部が(擬)ベーマイト化され、りん酸-クロム酸浸漬試験、ガス腐食試験において上記結果が得られる程度に皮膜が(擬)ベーマイト化されていれば、クラック等の皮膜欠陥がなく、優れた耐腐食性を有する皮膜であることを意味する。

【0020】

本発明においてベーマイト及び擬ベーマイトとは、一般式 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ で表される Al の水和酸化物であり、特に該一般式における n が $1 \sim 1.9$ であるものをいう。バリア層が（擬）ベーマイト化されているかについては、X線回折、X線光電子分光分析（XPS）、赤外線分光分析法（FT-IR）、SEMなどを用いてバリア層部分を分析すればよい。例えば Al 合金部材の陽極酸化皮膜の断面をSEMで観察して、バリア層の Al 基材からの位置（=バリア層の厚み）を特定し、次いで厚み（深さ）方向について、X線回折とX線光電子分光分析法（XPS）とを併用して元の陽極酸化皮膜の組織である $Al-O$ 、 $Al-OH$ 、 $Al-O-OH$ のX線回折ピーク強度から識別及び定量的な分析をおこない、バリア層部分に（擬）ベーマイトが存在するか分析すればよい。この方法によればバリア層の少なくとも一部が（擬）ベーマイト化されているか否かについて確認できる。

【0021】

また本発明の Al 合金部材を真空チャンバ部材として、ドライエッチング装置、CVD装置、PVD装置、イオン注入装置、スパッタリング装置など半導体や液晶の製造工程で使用する場合には、高い耐プラズマ性が要求される。プラズマは物理的エネルギーが大きいため、陽極酸化皮膜を損傷（例えば皮膜の削り取り）させることがある。特にプラズマは陽極酸化皮膜表面上のポアのエッジ部分に集中しやすい。

【0022】

ところが、本発明者らが研究した結果、上記の様にバリア層の少なくとも一部を（擬）ベーマイト化すると、該（擬）ベーマイト化過程で皮膜表面も（擬）ベーマイト化され耐プラズマ性が向上することを見出した。具体的なメカニズムは明らかではないが、皮膜を（擬）ベーマイト化すると皮膜硬度が高くなり、それに伴って皮膜を構成する原子の結合力或いは皮膜密度が向上し、結果として耐プラズマ性が向上するものと推察される。尚、十分な耐プラズマ性を付与するには、皮膜の硬度はHv. 420以上とすることが好ましく、より好ましくはHv. 450以上、最も好ましくはHv. 470以上でとすることが望ましい。

【0023】

以上の様に本発明では（擬）ベーマイト化度や皮膜硬度などの皮膜状態を適切に制御することによって、耐腐食性及び耐プラズマ性に優れたA1合金部材を提供することができる。

【0024】

以下、好適な製造方法を例示しながら本発明を詳述するが本発明は以下の製造方法に限定される趣旨ではなく、本発明の作用効果を阻害しない範囲で適宜変更を加えることができる。

【0025】

本発明において基材となるA1またはA1合金は特に限定されないが、A1系部材、特にチャンバ部材として十分な機械的強度、熱伝導率、電気伝導率を有すると共に、陽極酸化処理によって形成した皮膜にクラックなどの欠陥が初期的に生じることを抑止し、更に皮膜硬度を高める観点からA1基材の組成を選択すると共に、晶出物及び析出物の量、サイズなどを調整することが望ましい。

【0026】

A1基材中の合金成分の含有量が増えると晶出物及び析出物量が増えるので、特にSi, Cu, Mgの含有量を抑制することが望ましい。好ましいA1基材の組成としてはA1-Mg系A1合金が例示される。より好ましいA1基材の組成としては、Mg:2.0~3.0%を含み、Siが0.3%未満、Cuが0.1%未満であるA1合金が推奨される。これらの合金成分の含有量を調整することによって晶出物及び析出物の量を低減できると共に、晶出物及び析出物のサイズを微細化できる。尚、本発明では上記成分を含有するA1合金が推奨されるが、残部は実質的にA1であることが望ましい。残部が実質的にA1とは不可避不純物（例えばCr, Zn, Tiなど）も含む意味である。また不可避不純物は使用中に皮膜から放出されて被処理物（半導体ウエハなど）を汚染することがあるため、これらの不純物元素の総和は少ないことが推奨され、好ましくは0.1%以下である。

【0027】

詳細な機構は解明できていないが、上記の如く成分の調整されたA1-Mg系A1合金に陽極酸化処理を施すと、Mgが陽極酸化皮膜中のセル間に熱膨張率の

差異が生じるのを緩和する作用を有していると考えられる。十分な効果を得るためににはMgを2.0%以上とすることが望ましい。尚、3.0%を超えると形成される陽極酸化皮膜の硬度が十分でなくなることがあるため、好ましくは3.0%以下とすることが推奨される。

【0028】

SiはMgと結合してMg₂Siを形成したり、後記する様に皮膜中にSiが析出(Si析出相という)することがある。特にMgがSiと結合(Mg₂Si)すると、セルの熱膨張率の差異を緩和するというMgの効果が十分に得られなくなることがあります。またSi析出相が多くなるため、Siは好ましくは0.3%未満(より好ましくは0.30未満)に抑えることが望ましい。更に好ましくは0.2%未満(望ましくは0.20未満)である。

【0029】

Cuは含有量を多くすればMg₂Siが形成されても陽極酸化皮膜中のセルの熱膨張率差異を緩和に有用な空隙を該Mg₂Siの周りに形成させる作用を有するが、陽極酸化皮膜の硬度を減少させる。したがって十分な皮膜硬度を得るためにCu含有量は好ましくは0.1%未満(より好ましくは0.10未満)、更に好ましくは0.06%未満である。

【0030】

尚、本発明においては所望の特性を付与するために、本発明の陽極酸化皮膜の作用効果を阻害しない範囲で合金化元素等の添加物を適宜添加してもよい。但し、使用目的によっては、好ましくない添加物があるため、適宜選択することが望ましい。例えば半導体や液晶などの精密品の製造工程においては、Al合金部材の陽極酸化皮膜中にクロムや亜鉛などの汚染物質が含まれていると、該皮膜がプラズマなどによって消耗した際に皮膜中のクロム等が飛散し、半導体や液晶の特性を損なうことがある。

【0031】

Al基材には合金化元素や不可避不純物などを起源として晶出物や析出物が存在することがある。「晶出物」とび「析出物」とは、基材マトリックス(Al)中に固溶せずに残存している固形物を意味する。例えば、Si添加量が多くなる

と、マトリックスに Si が固溶せずに、残存 Si 量が増大し、該残存 Si が晶出したり、析出することがある。A1 基材に存在する晶出物や析出物は、陽極駿化処理した際に溶出せずに、形成された陽極酸化皮膜中に残存することがある。陽極酸化皮膜に晶出物や析出物が存在すると、該晶出物や析出物と皮膜マトリックスとの界面を通じて腐食溶液や腐食ガスが侵入するため、耐腐食性が低下することがある。例えば図 2 に示す様に陽極酸化皮膜に Si が析出（或いは晶出）している場合、該析出 Si 8 と陽極酸化皮膜マトリックス 2 との間の該空隙 7 を通じて腐食溶液が侵入すると、A1 基材に到達し易くなるため、十分な耐腐食溶液性を発揮できないことがある。更に該空隙が起点となって陽極酸化皮膜に割れが生じ易くなる。

【0032】

したがって耐腐食性向上及び耐皮膜割れ性向上の観点からは晶出物や析出物は少ない方が望ましい。またこれら晶出物や析出物が存在する場合でも、これらの平均粒径が小さければ小さい程、陽極酸化皮膜中に存在しても空隙容積や侵入腐食溶液量も小さくでき、これらによる悪影響も抑制できる。更に基材中の晶出物及び析出物（長手方向）の配列が図 3 に示す様に基材最大面積を有する面に対して略平行となる様に配列されていれば、形成される陽極酸化皮膜中でも同様に平行方向に配列された状態であるため、深さ方向（厚み方向）に侵入する腐食溶液量も少なく、耐腐食溶液性向上に有効である。しかも析出物などが平行方向に配列されていれば、垂直方向に配列されている場合と比べて皮膜割れなども生じにくいく。

【0033】

上記の様に A1 基材に晶出物や析出物が平行配列状態で存在していれば（更に好ましくは晶出物や析出物が微細であれば）、その後形成する陽極駿化皮膜中に晶出物等が残存しても晶出物や析出物は平行配列状態（A1 基材中で微細であれば皮膜中でも微細）であるので、腐食溶液の侵入方向（同一深さ垂直線上）に存在する晶出物や析出物相互の間隔を適切に保つことができ、晶出物や析出物が連続的に存在する状態（連結状態）を抑止できるので晶析物や析出物とマトリックス（A1）との界面（例えば空隙）を通じて侵入する腐食性溶液や腐食性ガスを効果

的に阻止できるので望ましい。

【0034】

この様な効果を得る上で晶出物及び析出物の長さ方向に対して直交する方向の粒径は平均 $10 \mu m$ 以下であることが好ましい。特に晶出物の場合は該粒径が $6 \mu m$ 以下であることがより好ましく、最も好ましくは $3 \mu m$ 以下である。また析出物の場合は該粒径が $2 \mu m$ 以下であることがより好ましく、最も好ましくは $1 \mu m$ 以下である。またこの様な平均粒径を満足する場合であっても、晶出物及び析出物の長さ方向に対して直交する方向の粒径の最大粒径が大き過ぎると耐腐食溶液性や耐皮膜割れ性が十分に得られないことがある。したがって晶出物及び析出物の最大粒径は $15 \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは $10 \mu m$ 以下である。

【0035】

尚、平均粒径とは、A1部材表面中最大面積を有する部材表面に対して垂直に切断した切断面、即ちA1基材と陽極酸化皮膜を含む切断面における晶出物、析出物の個々の最大直径(長さ方向に対して直交する方向の直径)の総和を晶出物、析出物の総数で除した値である。平均粒径は該切断面を光学顕微鏡で測定することができる。

【0036】

また晶出物や析出物が偏在することによって生じる局部的な皮膜劣化を抑止するには、晶出物及び析出物が皮膜中に均一に分散していることが望ましく、そのためには陽極酸化前のA1基材中に晶出物及び析出物が均一に分散していることが好ましい。尚、A1基材において晶出物及び析出物の粒径を微細化し、且つ均一分散させる方法については特に限定されないが、例えばA1基材の鋳造段階における鋳造速度を制御することによって微細化及び均一化が達成できる。即ち、鋳造時の冷却速度を可及的に大きくすることにより、晶出物及び析出物の粒径を小さくできる。具体的には鋳造時の冷却度を好ましくは $1 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ 以上、より好ましくは $10 \text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ 以上とすればよい。また最終的に施される熱処理(例えばT4, T6など)によって析出物の粒径や形状、分布状態などをより望ましい状態に制御できる。例えば液体化処理温度をできるだけ高く設定し(例えば固

相高温近傍まで上昇させ）、過飽和の固溶体を形成した後、2段或いは3段などの多段時効処理を行なうことが有効である。この様に鋳造後であっても、熱処理条件を制御することによって、析出物の粒径を一層小さく制御でき、しかも基材マトリックス中に均一に分散できる。また晶出物や析出物は押出方向や圧延方向に配列しやすいので、鋳造後の熱間押出や熱間圧延などの押出方向や圧延方向を制御すれば上記の如く晶出物や析出物を平行方向に配列できる。

【0037】

本発明は陽極酸化皮膜の状態に特徴を有する発明であるので、陽極酸化皮膜自体の形成条件については特に限定されないが、陽極酸化皮膜自体に欠陥(クラック, 空隙, A1基材からの剥離など)があると、該欠陥を通じて腐食性溶液や腐食性ガスが侵入するため十分な耐腐食性が得られず、また皮膜に欠陥があると皮膜表面の平滑度が失われ、該欠陥部分にプラズマが集中してしまい、十分な耐プラズマ性が得られないことがある。また該欠陥を通じて腐食性ガスや腐食性溶液が侵入し、十分な耐腐食性が得られないことがある。したがって上記の様なA1基材を用いて下記の様な陽極酸化処理を施すことによって、クラックなどの欠陥がなく、また皮膜硬度の大きい本発明の陽極酸化皮膜を容易に得ることができる。

【0038】

陽極酸化処理に用いる電解液としては、硫酸溶液、りん酸溶液、クロム酸溶液、ほう酸溶液などの無機酸系溶液、或いはギ酸溶液、しゅう酸溶液などの有機酸系溶液が例示される。これらの中でも陽極酸化皮膜の溶解力が小さい電解液を用いることが好ましく、特にしゅう酸溶液は陽極酸化処理条件(電解電圧など)の制御が容易であり、しかもクラック等の欠陥がなく、表面平滑度の高い皮膜形成が容易であるので望ましい。またマロン酸溶液、酒石酸溶液などの陽極酸化皮膜の溶解力が小さい有機酸系溶液を用いてもよいが、陽極酸化皮膜成長速度が十分でない。そこで該マロン酸溶液等を用いる場合、しゅう酸を適宜添加して皮膜成長速度を速めることが望ましい。

【0039】

尚、これら電解液の電解液成分(有機酸など)の濃度については特に限定されず、十分な陽極酸化皮膜成長速度が得られ、且つ形成される皮膜にピッティング

などの欠陥を生じない範囲で適宜濃度を調節すればよい。例えばしゅう酸溶液を用いる場合、しゅう酸濃度が低いと十分な皮膜成長速度が得られないことがあるので、しゅう酸濃度は2%以上とすることが望ましい。またしゅう酸濃度が高すぎると皮膜にピッティングが発生があるので濃度上限を5%とすることが推奨される。

【0040】

ところで、電解液としては上記以外にも各種の電解液が知られている。例えば硫酸溶液を使用する陽極酸化処理方法も知られているが、硫酸溶液を使用すると、得られる陽極酸化皮膜の皮膜硬度を高めることができるものの、皮膜にクラックが生じやすいため、硫酸溶液を用いる場合はしゅう酸溶液を用いる場合よりも電解電圧など陽極酸化処理条件の精緻な制御（A1基材の成分組成の選定や陽極酸化処理時の処理液温度、電解条件、処理時間、硫酸濃度の調節等）が必要となる。また例えばクロム酸溶液を使用した場合、陽極酸化皮膜にクロムが含有されるため、該クロムによって上記の如く半導体や液晶の特性が損なわれることがある。

【0041】

更にりん酸溶液を使用する陽極酸化処理方法も知られているが、陽極酸化皮膜中にりんが残存するため、該りんが水和反応を阻害してバリア層の（擬）ベーマイト化を困難にする。

【0042】

また更にほう酸溶液を使用する場合、A1溶解力が小さ過ぎるため、十分な特性を発揮し得る厚さの陽極酸化皮膜を形成することが難しい。

【0043】

陽極酸化処理時の電解液の浴温としては特に限定されないが、浴温が低すぎると十分な皮膜成長速度が得られず、陽極酸化効率が悪化することがある。また浴温が高すぎると皮膜が溶解され易くなり、皮膜に欠陥が生じことがある。しかも浴温が高いと皮膜硬度の大きい皮膜が形成できないことがある。したがって陽極酸化処理時の電解液の浴温としては、例えばしゅう酸溶液を用いた場合、浴温は好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上であって、好ましくは35

℃以下、より好ましくは30℃以下とすることが望ましい。

【0044】

陽極酸化処理時の電解電圧については特に限定されず、皮膜成長速度や電解液濃度などに応じて適宜制御すればよい。例えばしゅう酸溶液を用いる場合、電解電圧が低いと皮膜硬度が小さくなることがある。また十分な皮膜成長速度が得られなくなり、陽極酸化効率が悪化する。一方、電解電圧が高いと皮膜が溶解されやすくなり、皮膜に欠陥が生じることがあるので、好ましくは20V以上、より好ましくは30V以上であって、好ましくは120V以下、より好ましくは100V以下とすることが推奨される。また陽極酸化処理時間としては特に限定されず、所望する皮膜厚さが得られる程度の時間を適宜計算しながら処理時間を決めればよい。

【0045】

尚、陽極酸化処理によって形成される陽極酸化皮膜の厚みとしては特に限定されないが、優れた耐ガス腐食性、耐腐食溶液性、及び耐プラズマ性を確保するには陽極酸化皮膜を厚く形成することが望ましく、好ましくは10μm以上、より好ましくは25μm以上、最も好ましくは40μm以上とすることが推奨される。但し、皮膜を厚くしすぎると内部応力などの影響により皮膜が割れ易くなり、また皮膜剥離を起こし易くなるので、好ましくは120μm以下、より好ましくは100μm以下、最も好ましくは60μm以下とすることが推奨される。

【0046】

本発明においては陽極酸化処理後の皮膜を水和処理して(擬)ベーマイト化を行なうことが推奨される。尚、該水和処理によってポア径は変化するため、陽極酸化処理後の皮膜に形成されるポア径(皮膜表面におけるポア径)については特に限定されない。

【0047】

バリア層はポア内に侵入した腐食性溶液や腐食性ガスがA1合金基材との接触を阻止するうえで重要な役割を果たす。通常、腐食性溶液に長時間曝されていると、腐食性溶液が徐々にバリア層に侵入するため、時間の経過と共にA1基材が侵食される(腐食性ガスの場合も同様である)。したがって一般的にバリア層は

厚い方が望ましいが、バリア層を厚く形成するためにはポア径を大きくしなければならない。しかしながらポア径を大きくするとそれに伴って耐プラズマ性が劣化する。しかも腐食性ガスや腐食性溶液がポア内に進入し易くなるため、バリア層を厚く形成したからといって、それに比例して耐腐食性が向上するわけではない。

【0048】

したがって従来の陽極酸化皮膜では耐プラズマ性と耐腐食性のバランスをとることが難しく、特に半導体や液晶の製造工程で使用される真空チャンバ部材として要求される特性を確保することは難しい。

【0049】

しかしながら本発明のAl合金部材では、バリア層の少なくとも一部の組織を(擬)ベーマイト化することによって優れた耐腐食性を発揮するため、従来の様にポア径を大きくしてバリア層を厚く形成する必要がない。したがって本発明の陽極酸化皮膜は、プラズマ、腐食性ガス、腐食性溶液に対して同時に優れた特性を有する。尚、本発明ではバリア層の厚みは特に限定されず、使用環境などに応じて要求される特性を発現する厚みとすればよい。また本発明ではバリア層全てを(擬)ベーマイト化する必要はない。要求される耐腐食性に応じてバリア層の(擬)ベーマイト化度を高めればよく、バリア層全部が(擬)ベーマイトである必要はない。

【0050】

尚、水和処理した場合、(擬)ベーマイト化は皮膜表面から進行するため、バリア層の少なくとも一部を(擬)ベーマイト化するということは、該(擬)ベーマイト化されたバリア層部分以外のポーラス層、即ち皮膜表面から該部分にかけても(擬)ベーマイト化されていることを意味する。したがって本発明の陽極酸化皮膜は皮膜表面部分も(擬)ベーマイト化されているため、(擬)ベーマイト化されていない通常の陽極酸化皮膜と比べた場合、同じポア径であっても優れた耐プラズマ性を発揮する。また皮膜表面部分が(擬)ベーマイト化されていると、皮膜自体の耐腐食性も向上する。

【0051】

陽極酸化皮膜の（擬）ベーマイト化方法としては、上記した様なA1基材に陽極酸化処理を施して形成した陽極酸化皮膜（酸化アルミニウム）に水和処理（高温の水に陽極酸化皮膜を接触させる封孔処理）を施こせばよい。水和処理方法としては、陽極酸化皮膜を熱水中に浸漬（熱水浸漬）する水和処理方法や水蒸気に曝して水和処理する方法が挙げられる。例えば水蒸気に曝して水和処理する場合、水蒸気を高温（例えば100℃以上）にする等、水和可能な状態となる様に処理条件を適宜調整すればよい。ただしこの水和処理の場合、陽極酸化皮膜の表面付近から水和が進行するので、該水和によって皮膜表面部分から体積膨張を起こすため、水和処理時の圧力、温度、処理時間の精緻な制御が必要となる。即ち表面付近の皮膜膨張によって皮膜表面のポアが狭まり、水蒸気がポア内に侵入できなくなると、バリア層の（擬）ベーマイト化が十分に進行しない。更に皮膜表面付近の皮膜膨張が過剰に進行するとクラックが発生することがある。また水和処理時間が短いとバリア層を十分に（擬）ベーマイト化できず、逆に処理時間が長すぎると皮膜にクラックが生じてしまい、十分な耐腐食溶液性が得られない。また圧力を高めるとバリア層に水蒸気が到達し易くなるが、皮膜表面の水和の進行も早くなるため上記問題が生じることがある。更に温度を高めるとバリア層の（擬）ベーマイト化の進行だけでなく、皮膜表面の水和の進行も早くなるため上記問題が生じる。特に圧力、温度の最適範囲は、皮膜のポアの大きさ、膜厚、水和処理時間によっても変動する。この様に水蒸気に曝す水和処理では精緻な制御が必要となり、本発明の陽極酸化皮膜を得ることが困難であることから、熱水浸漬による水和処理が推奨される。

【0052】

熱水浸漬による水和処理に用いる処理液としては、純水を用いることが望ましい。もちろん目的に応じて適宜添加剤を加えてもよいが、添加剤を用いると、処理液が高価になると共に、処理液の管理が煩雑になることがある。また添加剤物質が孔内に取りこまれると、該物質が半導体や液晶の特性を損ねることがある。したがって処理液に添加剤を添加する場合は添加剤中の含有物質量を特定することが望しい。

【0053】

例えば、酢酸ニッケルを添加する場合、該添加剤添加後の処理液の酢酸ニッケル含有量は好ましくは5 g/L未満、より好ましくは1 g/L未満となる様にすることが望ましい。また同様に酢酸コバルトを添加する場合、酢酸コバルト含有量は好ましくは5 g/L未満、より好ましくは1 g/L未満とすることが望ましい。重クロム酸カリウムを添加する場合、重クロム酸カリウム含有量は好ましくは10 g/L未満、より好ましくは5 g/L未満とすることが望ましい。炭酸ナトリウムを添加する場合、炭酸ナトリウム含有量は好ましくは5 g/L未満、より好ましくは1 g/L未満とすることが望ましい。けい酸ナトリウムを添加する場合、けい酸ナトリウム含有量は好ましくは5 g/L未満、より好ましくは1 g/L未満とすることが望ましい。熱水処理温度が高いと最適な処理時間は短くなる一方、処理時間の最適範囲が狭くなり精緻な制御が必要となるので作業性の良い処理時間となる様に処理温度を選択することが望ましい。また処理温度が低くなると処理時間が長くなる。好ましい温度としては70°C以上、より好ましくは75°C以上である。このときの水和処理時間は温度及び水和の進行度に応じて適宜調節すればよく特に限定されないが、水和処理時間が短いと皮膜を十分に(擬)ベーマイト化できないことがある。また処理時間が長すぎると皮膜にクラック等が生じて耐腐食溶液性が劣化したり、皮膜硬度が小さくなることがある。

【0054】

上記の様な水和処理を施すことによって皮膜表面からバリア層にかけて所望の要件を満たす程度に(擬)ベーマイト化でき、しかも皮膜欠陥を生じない好適な改質を陽極酸化皮膜に施すことができる。

【0055】

尚、水和処理後の皮膜表面のポアの有無については特に限定されない。即ち、上記特性を發揮する程度にバリア層の少なくとも一部が(擬)ベーマイト化されていれば、水和処理によってポアが封孔されてもよく、或いはポアが開口していてもよい。更に皮膜中(ポーラス層)におけるポア径(ポアの形状)についても特に限定されず、皮膜表面側よりもバリア層側のポア径が大きくてよいし、またその逆であってもよい。

【0056】

上記本発明のA1合金部材をドライエッチング装置、CVD装置、PVD装置、イオン注入装置、スパッタリング装置など半導体や液晶の製造工程で使用される真空チャンバ部材やその内部に設けられる陽極酸化処理A1部品として用いると、従来よりも優れた耐ガス腐食性、耐プラズマ性、耐腐食溶液性を発揮する。

【0057】

以下実施例に基づいて本発明を詳述する。尚、下記実施例は本発明を限定する趣旨のものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更を加えて実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0058】

【実施例】

表1に示す各A1基材を50mmに切出し、研磨紙（#400）にて研磨し、前処理として10%NaOH溶液（浴温：50℃）に15秒間浸漬させてアルカリ脱脂し、更に20%HNO₃溶液（浴温：室温）に5分間浸漬させてデスマット処理を行った。得られたA1基材に陽極酸化処理（表2参照）を施して陽極酸化皮膜を形成し、次いで水和処理（表3、表4参照）を施して得られた各試験片の耐腐食溶液性を調べた。

【0059】

【陽極酸化処理】

表2に記載した溶液（10L）を入れた容器の外部から温度調節器を用いて調温した。対極には白金を用い、A1基材と対極の間が表2記載の電圧となる様に印加し、所望の陽極酸化皮膜厚が形成されるまで通電し、その後各試験材を水洗した。

【0060】

【水和処理】

熱水処理：水（2L）を入れた容器を温度調節器によって調温し、試験材を所定の時間浸漬した後、水洗して乾燥した。

【0061】

加圧蒸気：加圧容器に試験材を装入し、所定の条件（圧力、温度）の蒸気に所定の時間曝した後、水洗して乾燥した。

【0062】

[りん酸-クロム酸浸漬試験]

J I S H 8 6 8 3 - 2 1 9 9 9に基づいて各試験片をりん酸-クロム酸水溶液に浸漬した後、浸漬前後の試験片の質量減少を測定し、溶解速度 ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{15 min}$) を算出した。J I S H 8 6 8 3 - 2 1 9 9 9に記載されている様に、試験片は硝酸溶液 (500 mL/L, 18~20°C) 10分間浸漬させた後、試験片を取り出して脱イオン水で洗浄し温風乾燥した後、質量を測定した。次いで各試験片を38±1°Cに保持したりん酸-無水クロム酸液 (りん酸35 mL, 無水クロム酸20 gを脱イオン水1 Lに溶かしたもの) に15分間浸漬させた。試験片を取り出し、水槽中で洗浄してから流水中で十分に洗浄し、更に脱イオン水中で十分洗浄し温風乾燥した後、質量を測定し、単位面積あたりの質量減を算出した。皮膜が(擬)ベーマイト化されている場合、溶解速度が小さいほど皮膜の改質度が大きいことを示す。陽極酸化皮膜溶解速度の結果を表3, 表4に示す。尚、表3, 表4中、りん酸/クロム酸試験欄の単位は $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{15 min}$ である。

【0063】

[塩素ガス腐食試験]

塩素ガス腐食試験を行なう陽極酸化皮膜表面を汚れに応じてアセトンを浸した柔らかい布で拭いて清浄にした。次いで試験片の該皮膜表面を耐塩素ガス性テープ(ポリイミド系テープ)でマスキングして試験面積として20 mm²露出する様にした。試験装置として耐塩素ガス性を有する試験容器(石英管)を囲む様に該容器近傍に加熱ヒーターを設置し、該容器内が均一に加熱される様にすると共に、温度測定及び温度制御するために該容器内に熱電対を設置したものを用いた。試験片を試験容器内(室温)に設置してから加熱した。このときの加熱条件は、試験片装入後(室温)、20~30分間で145~155°Cまで昇温し、更に60分間該温度(145~155°C)を保持した。その後、5% (±0.2%) C₁₂-Arガスを130 cc mの流速で供給すると共に、同時に試験容器内を加熱し、10~15分間で295~305°Cに昇温し、該温度を保持した。尚、このときの試験容器内の圧力は大気圧とした。C₁₂-Arガスは2時間供給を続

けた。C₁₂-Arガス供給停止して残圧によって系内に残留するC₁₂-Arガスを排気した後、窒素ガスを供給した。またC₁₂-Arガス供給停止と同時に加熱を停止して室温になるまで放冷した（このとき要した時間は2～3時間であった）。試験容器内が室温に達した後、窒素ガスの供給を停止して試験片を取り出し、試験片表面の腐食発生面積率を算出（腐食面積／試験片面積）した。腐食発生面積率が高いほど、陽極酸化皮膜のクラックや皮膜欠陥が多いことを示し、該面積率が低いほど、クラックや皮膜欠陥が少ない皮膜であることを示す。尚、皮膜表面の陽極酸化皮膜が消失しているときに腐食が発生しているとみなした。また皮膜消失部分はAl基材が腐食し、変色していた。腐食発生面積率を表3、表4に示す。

【0064】

[バリア層のベーマイトおよび／または擬ベーマイト化]

バリア層が（擬）ベーマイト化されているかについてX線回折とX線光電子分光分析法（XPS）とを併用して元の陽極酸化皮膜の組織であるAl-O, Al-OH, Al-O-OHとの識別及び定量的な分析を行って調べた。即ち試験片の陽極酸化皮膜の断面をSEMで観察して、バリア層のAl基材からの位置（=バリア層の厚み）を特定し、次いで厚み（深さ）方向に定量的な分析を行ない、バリア層部分に（擬）ベーマイトが存在するか確認した。またバリア層が（擬）ベーマイト化されているかについてはX線回折とX線光電子分光分析法（XPS）の併用により、元の陽極酸化皮膜の組織である、Al-O-OHとの識別を行った。結果を表3、表4に示す。尚、表中○×はバリア層部分の少なくとも一部が（擬）ベーマイト化されているか否かを示す。

【0065】

[塩酸浸漬試験]

塩酸浸漬試験を行なう陽極酸化皮膜表面を汚れに応じてアセトンを浸した柔らかい布で拭いて洗浄にした。次いで試験片を150℃に加熱したオーブンに入れた。試験片装入時のオーブン扉の開閉により、オーブン内温度は145℃に下がったが、約10分で150℃になった。オーブン内の温度が150℃になってから1時間保持した後、加熱を停止し、室温まで放冷（約1時間）してから試験片を

取り出した。次いで試験片の試験面を耐塩酸性テープ(フッ素樹脂系テープ)でマスキングして有効試験片面積が40mmとなる様にした。試験装置として耐塩酸性を有する透明容器を用いた。試験片を試験容器内に試験面を上向きに設置し7%塩酸溶液を注入して、試験面から塩酸溶液表面までの距離が40mmとなるまで塩酸溶液を注入して試験片の浸漬試験をおこなった。尚、40mmに対して塩酸溶液量は150ccである。また試験容器は特に加熱等を行なわず、室温で試験を行なった。試験面から連続的に気体が発生するまでの時間(7%塩酸溶液の注入開始時からの時間)を水素発生開始時間とした。このとき試験片表面から発生した気体とは、 $2\text{Al} + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$ である。気体発生までの時間が長ければ長いほど高い耐腐食溶液性であることを示す。結果を表3、表4に示す。特に水素発生時間が260分以上の試験片は好ましい耐腐食溶液性を有し、280分以上である試験片はより好ましく、300分以上である試験片は最も好ましい耐腐食溶液性を有している。

【0066】

〔皮膜硬度測定〕

陽極酸化皮膜の断面に対して、ビッカース硬さ試験(JIS Z 2244)を行って、皮膜硬度を測定した。荷重は25gf、負荷速度は $3\text{ }\mu\text{m}/\text{秒}$ 、荷重保持時間は15秒とした。

【0067】

〔回転研磨試験〕

回転研磨試験を行う陽極酸化皮膜表面を清浄化するために、該表面の汚れに応じてアセトンを浸した柔らかい布で拭いた。次いで試験片(50mm)を自動回転研磨機のヘッダーに取り付けた後、800cc/分の水を流しながら、100rpmの速度で回転する#500のエメリー研磨紙($\phi 290\text{ mm}$)上のエメリー研磨紙の中心と試験片の中心の距離が#80mmとなる位置で3.4kgfの荷重で押しつけた。押しつけ時間は膜厚や研磨速度に応じて1~5minの間で適宜調節した。回転研磨前後で試験片の中心部にて過電流式膜厚測定器による非破壊膜厚測定を行って研磨量を計算し、研磨量と研磨時間から研磨速度を算出した。プラズマによる陽極酸化皮膜の損傷が主としてプラズマによって陽極酸化皮

膜が削りとられる場合、上記研磨量が $7 \mu\text{m}$ / 分以下の試験片は好ましい耐プラズマ性を有し、 $5 \mu\text{m}$ / 分以下である試験片はより好ましく、 $3 \mu\text{m}$ / 分以下である試験片は最も好ましい耐プラズマ性を有している。

【0068】

【表1】

記号	Si	Mg	Cu	配列	粒径
L01	0.1	2.5	0.05	平行	5
L02	0.1	2.5	0.05	垂直	5
C01	0.22	2.0	0.02	平行	4
C02	0.15	3.0	0.01	平行	7
C03	0.29	2.6	0.05	平行	6
C04	0.18	2.1	0.09	平行	4
C05	0.20	2.9	0.08	平行	11
C06	0.05	1.8	0.03	平行	3
C07	0.23	3.2	0.02	平行	9
C08	0.31	2.5	0.06	平行	8
C09	0.13	2.3	0.12	平行	8
C10	1.0	2.0	1.0	平行	5
C11	0.2	3.2	0.1	平行	8
C12	1.0	2.0	0.08	平行	8

※上記成分(Si,Mg,Cu)はいずれも質量%である。

【0069】

【表2】

No.	基材	陽極酸化処理			皮膜膜厚 (μm)
		処理液	処理温度 (°C)	電解条件 (V)	
1	L01	3%硫酸	16	60	50
2		3%硫酸	16	60	50
3		3%硫酸	16	60	50
4		3%硫酸	16	60	50
5		4%硫酸	25	70	15
6		3%硫酸	16	60	50
7		3%硫酸	16	60	50
8		3%硫酸	16	60	50
9		3%硫酸	16	60	50
10		3%硫酸	16	60	50
11		3%硫酸	16	60	50
12		3%硫酸	16	60	50
13		3%硫酸	16	60	50
14		3%硫酸	16	60	50
15		3%硫酸	16	60	50
16		3%硫酸	20	50	30
17		2.5%硫酸	20	30	18
18		3%硫酸	16	60	50
19		3%硫酸	16	60	50
20		4.5%硫酸	30	40	60
21		3%硫酸	16	60	50
22		3%硫酸	16	60	50
23		4%硫酸 +1%硫酸	18	30	40
24					
25					
26		12%マロン酸 +4%硫酸	25	100	45
27					
28					
29					
30					
31	L02	3%硫酸	16	60	50
32	C01	3%硫酸	16	60	50
33	C02				
34	C03				
35	C04				
36	C05				
37	C06				
38	C07				
39	C08				
40	C09				
41	C10	4%硫酸	18	30	40
42	C11				
43	C12				

【0070】

【表3】

No.	水和方法			水和処理温度			水和処理時間			バリア層の (擬)ペーマイト化			りん酸 クロム酸 浸漬試験		塩素ガス 腐食性試験		塩酸浸 漬試験		皮膜 硬度		回転研磨試験	
				(°C)			(分)						(%)		(%)		(分)	(Hv)	(μm/分)			
1	熱水	浸漬		75			23			○			9		5	290	450	4				
2	熱水	浸漬		100			9			○			2		6	290	430	7				
3	熱水	浸漬	なし					×			155		<1		<1	480		2				
4	熱水	浸漬		100			24			○			1		25	<1	390	10				
5	熱水	浸漬		80			18			○			2		13	260	440	6				
6	熱水	浸漬		75			16			○			130		<1	150	475	2				
7	熱水	浸漬		75			33			○			1		12	270	435	6				
8	熱水	浸漬		100			8			○			18		4	280	445	5				
9	熱水	浸漬		100			10			○			1		8	280	420	7				
10	熱水	浸漬		75			18			○			47		3	260	470	3				
11	熱水	浸漬		75			43			○			1		18	130	430	7				
12	熱水	浸漬		100			19			○			1		20	80	400	9				
13	熱水	浸漬		100			6			○			122		2	20	460	4				
14	熱水	浸漬		75			20			○			22		4	280	460	4				
15	熱水	浸漬		75			26			○			5		9	280	440	6				
16	熱水	浸漬		90			17			○			2		16	210	425	7				
17	熱水	浸漬		80			32			○			1		17	200	425	7				
18	熱水	浸漬		100			14			○			1		13	260	415	8				
19	熱水	浸漬		100			7			○			90		3	270	450	5				
20	熱水	浸漬		70			30			○			5		5	290	470	6				
21	加圧蒸気	120°C・1.4atm		4						○			50		<1	280	470	3				
22	加圧蒸気	200°C・3atm		2				×					20		<1	<1	455	4				
23	熱水	浸漬	なし					×					165		10	<1	470	3				
24				85			8			○			90		14	260	465	3				
25				85			10			○			55		30	180	455	4				

【0071】

【表4】

No.	水和処理		バリア層の (擬)ペーマイト化 時間(分)	りん酸 クロム酸 浸漬試験 (%)	塩素ガス 腐食性試験 (%)	塩酸浸 漬試験 (分)	(Hv)	皮膜 硬度 (μm/分)	回転研磨試験 (μm/分)
	水和方法	水和処理温度 (°C)							
26	熱水浸漬	95	6	○	125	2	15	460	5
27			8		110	5	260	455	6
28			10		24	10	280	445	6
29			12		3	14	270	415	8
30			14		1	20	50	410	8
31	熱水浸漬	75	23	○	9	18	150	470	3
32	熱水浸漬	75	23	○	9	14	260	470	3
33						<1	280	420	7
34						13	260	430	7
35						<1	290	425	7
36						16	200	430	7
37						30	100	490	1
38						13	280	415	8
39						17	240	460	4
40						<1	400	410	8
41	熱水浸漬	70	25	○	7	<1	460	350	12
42						<1	410	390	10
43						16	250	425	7

【0072】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、本発明の陽極酸化皮膜は耐腐食性、及び耐プラズマ性に優れている。本発明によって耐ガス腐食性、耐プラズマ性、及び耐

腐食溶液性に優れた特性を有するA1合金チャンバ部材を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

陽極酸化皮膜の概略構造を概念的に示す断面図である。

【図2】

析出Si（垂直方向）と空隙について概略的に示す断面図である。

【図3】

析出Siが略平行配向方向配列した状態を示す概略断面図である。

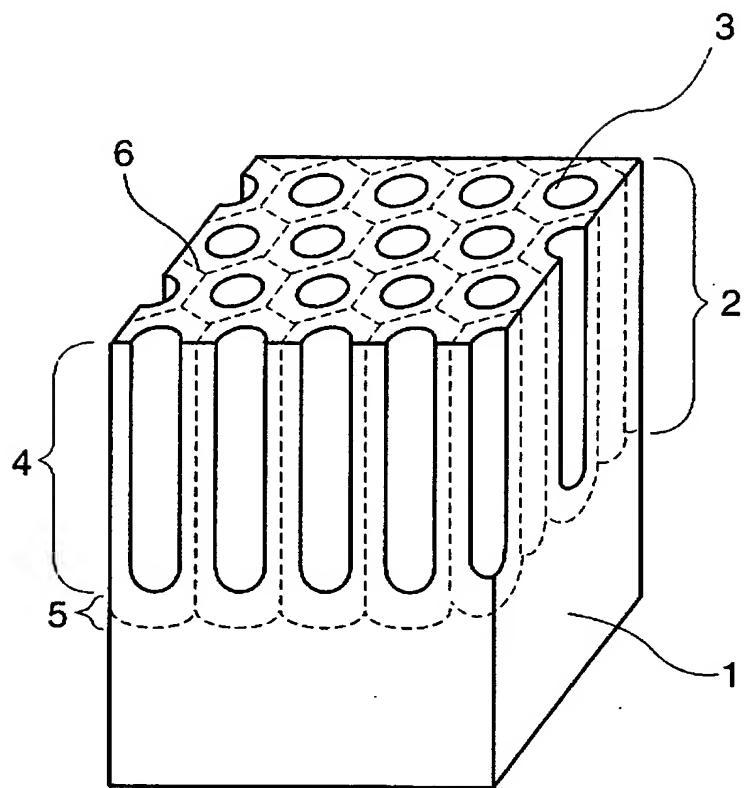
【符号の説明】

- 1 A1基材
- 2 陽極酸化皮膜
- 3 ポア
- 4 ポーラス層
- 5 バリア層
- 6 セル
- 7 空隙
- 8 析出Si

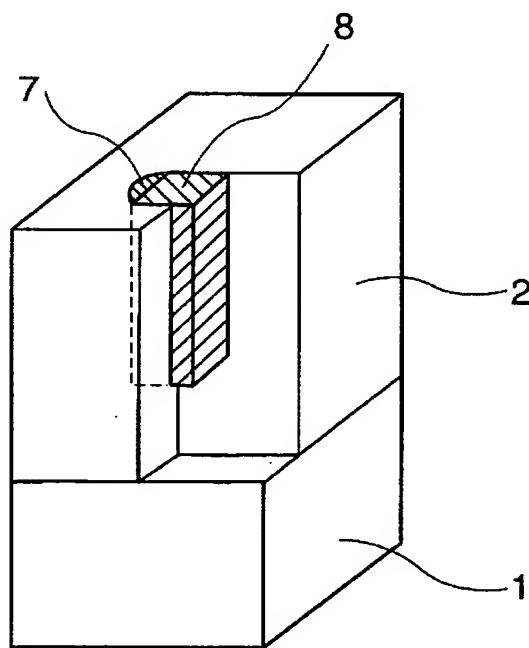
【書類名】

図面

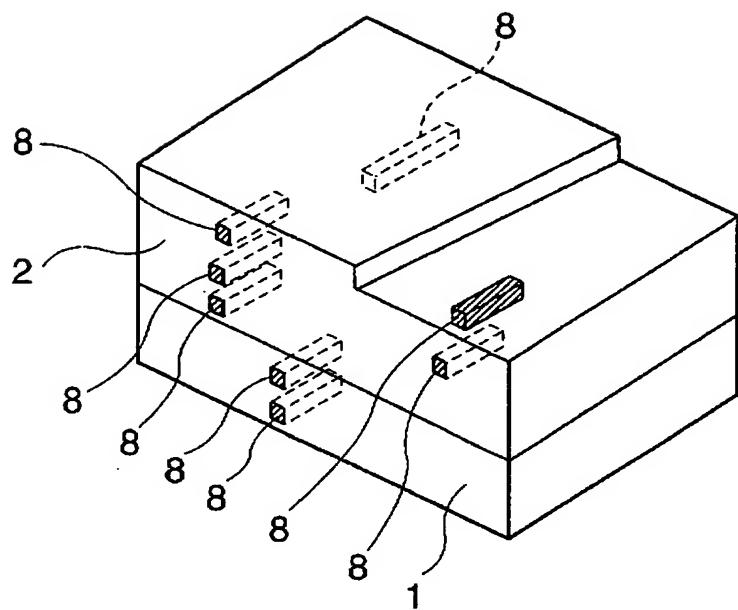
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐腐食溶液性、耐ガス腐食性、及び耐プラズマ性を有するA1合金部材を提供すること。

【解決手段】 ポーラス層とポアのないバリア層を有する陽極酸化皮膜が形成されたA1またはA1合金材料であって、該バリア層組織の少なくとも一部がベーマイトおよび／または擬ベーマイトであって、且つりん酸－クロム酸浸漬試験（JISH8683-2）での該皮膜溶解速度が $120\text{ mg/dm}^2/15\text{ min}$ 未満であり、更に5%Cl₂-Arガス雰囲気下（300°C）に2時間静置した後の腐食発生面積率が15%未満であり、且つ皮膜硬度がHv. 420以上であることに要旨を有する耐腐食性及び耐プラズマ性に優れたA1合金部材。

特願 2003-014837

出願人履歴情報

識別番号 [000001199]

1. 変更年月日 2002年 3月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
氏 名 株式会社神戸製鋼所